

Maleic anhydride-Furan계와 Maleic anhydride-Pyrrole계의 Diels-Alder 착체모형에 대한 분자궤도 함수론적 해석(I)

이길준·김우식*·박병각†

영남대학교 이과대학 화학과, *경북대학교 공과대학 고분자공학과

(1993년 12월 16일 접수)

MO Interpretation for Diels-Alder Complex Model of Maleic anhydride-Furan and Maleic anhydride-Pyrrole systems(I)

Gil-Jun Lee, Woo-Sik Kim*, and Byung-Kak Park†

Dept. of Chemistry, Yeungnam University, Kyongsan, Kyongpook, Korea

*Dept. of Polymer Science, Kyongpook National University, Taegu, Korea

(Received December 16, 1993)

요약 : Maleic anhydride-Furan계와 Maleic anhydride-Pyrrole계의 교호 공중합의 반응성을 반경험적인 CNDO/2 방법으로 해석하였다. Diels-Alder 형태의 전하이동착체를 가정하여 Maleic anhydride와 Furan 사이, Maleic anhydride와 Pyrrole 사이의 전하이동량을 계산하여 각각 2.2518, 2.6381 ($\gamma/a.u.$)² 값을 얻었다. Maleic anhydride-Pyrrole 착체의 경우 Maleic anhydride-Furan 착체보다 안정하므로 공중합이 진행하지 않는다는 것을 추측할 수 있었다. 또한 분자궤도함수론적 관점에서 전하이동착체를 고려하여 poly[(maleic anhydride)-*alt*-Furan]의 구조에 대해서 논하였다.

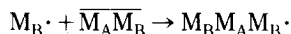
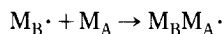
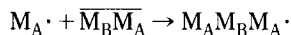
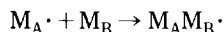
Abstract : The reactivity was interpreted for the alternative copolymerization of Maleic anhydride-Furan and Maleic anhydride-Pyrrole systems by semiempirical CNDO/2 method. The respective values of charge transfer were 2.2518, 2.6381 in the unit of ($\gamma/a.u.$)² between Maleic anhydride and Furan, and Maleic anhydride and Pyrrole based on charge transfer complex model of Diels-Alder configuration. Since the charge transfer complex of Maleic anhydride-Pyrrole is considerably stable compared to that of Maleic anhydride-Furan, it would be considered that Maleic anhydride-Pyrrole system does not proceed to alternative copolymerization. We also theoretically discussed the structure of poly[(maleic anhydride)-*alt*-Furan] on the basis of the above model.

서론

각 모노머가 교대로 규칙적인 배열을 가진 교호 공중합체의 중합기구를 설명하기 위하여 여러가지 모형이 제안되어 있다. 최초의 모형은 Dostal의 가정에 바탕을 둔 Mayo와 Lewis에 의해 제안된 terminal model이다.¹ 이 모형은 공중합의 많은 계에 대해 잘 예측할 수 있지만, 예를 들어 Styrene-Fumaronitrile 혹은 Styrene-Maleic anhydride 계에서는

벗어난다.² 이 벗어남을 설명하기 위하여 말단기 라디칼의 반응성이 성장사슬의 penultimate unit의 영향을 받는다는 penultimate model이 제안되었다.³ 이 모형의 경우 terminal model을 어느 정도 보완하지만 중합하는 두 모노머가 착체를 형성하는 경우 새로운 모형이 필요하게 된다. 교호중합시 모노머의 polarity가 큰 경우 착체를 형성하게 되는데 이를 설명하기 위하여 제안된 모형이 complex-partition model이다. 이 모형의 반응기구는 개략적으로 다

음과 같다.⁴



착체($\overline{M_A M_B}$)를 형성할때 전하의 이동이 동반되므로 이를 전하 이동 착체(Charge Transfer Complex, CTC or Donor-Acceptor Complex, DAC)라고 할 수 있다. 이 모형에 대한 연구가 활발히 진행되고 있지만⁵ 미시적인 관점에서 착체만을 취급한 예는 전무한 상황이다. complex-partition model의 경우 Maleic anhydride(MAn)-Styrene(St)계를 중심으로 많은 연구가 이루어 졌으며, 이 공중합체의 경우 전자주개인 St와 전자받개인 MAn의 CTC가 공중합 기구를 설명하는데 유효하다고 알려져 있다.⁶ 교호공중합의 경우 St-MAn계를 제외한 다른 계에서도 DAC의 존재가 많이 알려져 있다. Butler⁷ 등은 PVCILO 방법으로 methyl vinyl ether와 cyanoethylene류의 CTC 안정화 에너지를 계산하여 착체의 안정한 형태를 예측하였다. Butler⁸ 등은 MAn-Furan(F)계의 경우 CTC를 거쳐 교호공중합이 일어나며 공중합체의 구조가 각각의 모노머가 교호된 형태라는 것을 NMR로 분석하고 Diels-Alder 부가물의 역할에 대하여 보고하였다. Kamo 등⁹은 MAn-F계의 공중합체의 구조는 exo형의 Diels-Alder 부가물의 호모폴리머로 되었다는 것을 제안하고 CTC가 Diels-Alder반응의 중요한 중간체를 형성한다는 결론을 내렸다. Ragab¹⁰은 F와 비슷한 구조를 가진 분자인 Pyrrole(P)과 그들의 메칠 유도체와 MAn과의 공중합을 시도하였으나, 단지 UV-spectra로 착체를 확인하였을뿐 중합은 일어나지 않는다고 보고 하였다. 본 연구에서는 CTC를 Diels-Alder 형태의 착체 모형을 가정하여 중합반응이 일어나는 계인 MAn-F계와 중합이 일어나지 않는 계인 MAn-P계의 반응성을 전하 이동량을

계산하여 비교, 검토하여 그 이유를 분자궤도함수론에 의해서 해석하고자 한다.

이론

CTC의 모형과 전하이동량. 교호공중합체의 형성을 설명하기위해 도입한 Diels-Alder 형태의 착체모형은 Fig. 1과 같다.

즉 diene(F or P)의 반응 중심 원자인 r, t원자와 dienophile(MAn)의 s, u원자가 서로 상호작용을 해서 전자 비편재화된 형태를 CTC라고 가정한다. 이때 반응중심 원자이외의 전자간의 상호작용을 무시한다. 이러한 착체의 형성과정은 F 혹은 P가 MAn과 멀리 떨어져 있으면 상호작용을 무시할수 있으나, 서로 접근하면 상호작용이 일어나서, dienophile에서 diene 쪽으로 전하이동이 일어나면서 약한 겹침(overlapping)이 일어난다. 이 때의 전하이동량은 2차 섭동론에 의해서 아래의 식으로 표현된다.

$$dQ = 2 \left[\sum_i \sum_k^{(r,s)} - \sum_j \sum_k^{(u,v)} \right] \frac{(C_r^j C_s^k \gamma_1 + C_t^j C_u^k \gamma_2 + \dots)^2}{(E_{A_j} - E_{B_k})^2} \quad (1)$$

여기서 C_r^j 등은 j번째 분자궤도함수에 있어서 r번째 원자궤도함수의 계수이고, E_{A_j} 는 diene과 dienophile

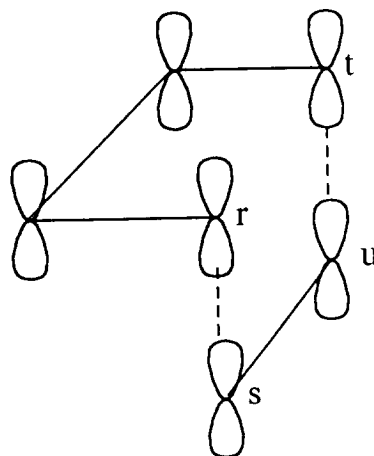


Fig. 1. Model of charge transfer complex.

phile을 각각 분자 A, 분자 B라고 할때 분자 A의 분자궤도 함수의 에너지를 나타낸다. 그리고 $\sum_{occ}^A$ 와 $\sum_{unocc}^B$ 는 각각 점유궤도함수, 비점유궤도함수의 총화를 나타내고, γ 는 분자 A의 r번째 원자와 분자 B의 s번째 원자에 있어서 궤도함수들 사이의 σ - σ 형태로 중첩할때의 공명적분의 크기를 나타낸다. 식 (1)은 Fukui가 제안한 frontier 이론을 이용하여 즉 반응에 주역할을 하는 최고점유 분자궤도함수(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)와 최저비점유 분자궤도함수(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)만을 고려하여 근사적으로 아래의 식으로 표현할 수 있다.

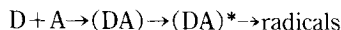
$$dQ=2\left[\sum_A^{HOMO} \sum_B^{LUMO} - \sum_A^{LUMO} \sum_B^{HOMO}\right] \frac{(C_r^j C_s^k \gamma_1 + C_r^k C_s^j \gamma_2 + \dots)^2}{(E_{A_j} - E_{B_k})^2} \quad (2)$$

계산. 양자화학적 계산은 Pople¹¹ 등이 제안한 반경험적인 미분 겹침을 완전히 무시한 CNDO/2 방법으로 하였다. 이 때 사용한 각 파라미터는 Table 1과 같다.

계산시 필요한 좌표는 확장된 MM2 방법인 MMX 법¹²을 이용하여 에너지가 최소화 된것으로 사용하였다.

결과 및 고찰

CTC를 형성하는 경우, 착체가 관여하는 중합기는 아래와 같이 생각할 수 있다.



전자주개(Donor, D)와 전자받개(Acceptor, A)가 CTC(DA)를 형성한다. 이 때 생긴 CTC가 불안정한 경우 빛, 열 그리고 개시제 혹은 성장 라디칼이 관여하여 excited CTC인 (DA)*를 경유한뒤 중합이 진행된다고 할 수 있다. 그리고 CTC가 안정한 경우에는 중합이 일어나지 않는다고 할 수 있다. 즉 CTC의 안정성이 중합의 가능성 여부에 관계된다고 할 수 있다. CTC의 안정성의 척도로써 전하이동량

을 구하기 위하여 CNDO/2 계산결과 얻어진 MAn, F와 P분자의 HOMO, LUMO계수와 HOMO와 LUMO 에너지를 Fig. 2에 나타내었다.

전하 이동량을 구하기 위하여 MAn-F와 MAn-P계에 대해 가정한 Diels-Alder 형태의 CTC를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3과 같은 모형에 대해서 Fig. 2

Table 1. Matrix Element from Atomic Data(eV)

	H	C	O	N
$\frac{1}{2}(I_s + A_s)$	7.176	14.051	19.316	25.390
$\frac{1}{2}(I_p + A_p)$		5.572	7.275	9.111

A : Electron affinity, I : Ionization potential

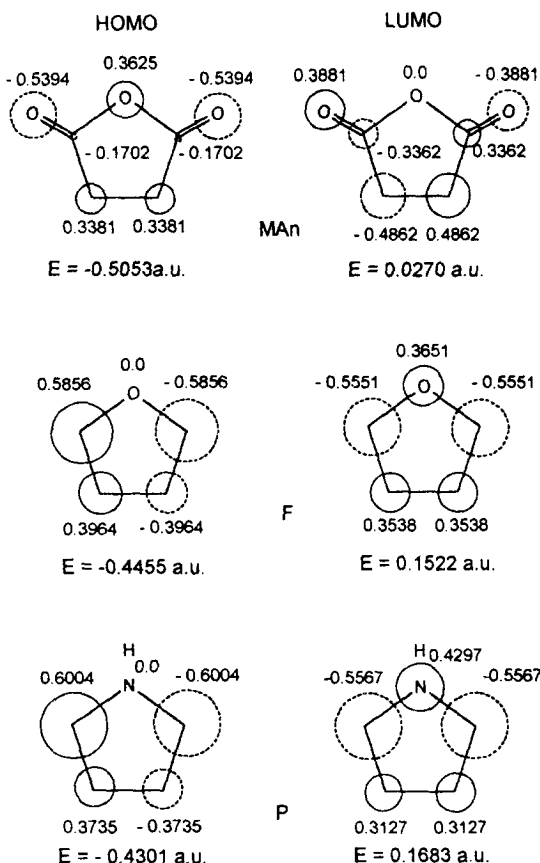


Fig. 2. Atomic coefficient and HOMO, LUMO energy of maleic anhydride(MAn), furan(F) and pyrrole(P).

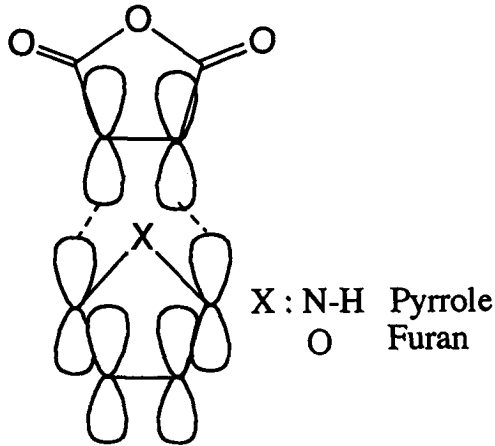
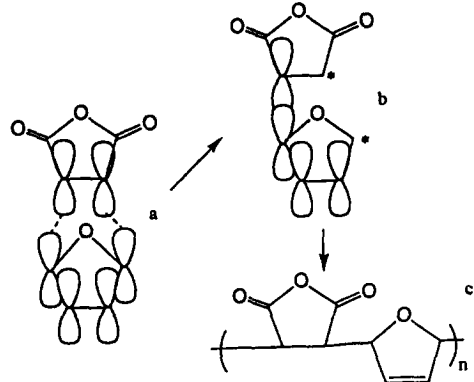


Fig. 3. Hypothesized CTC of MAn-F and MAn-P.

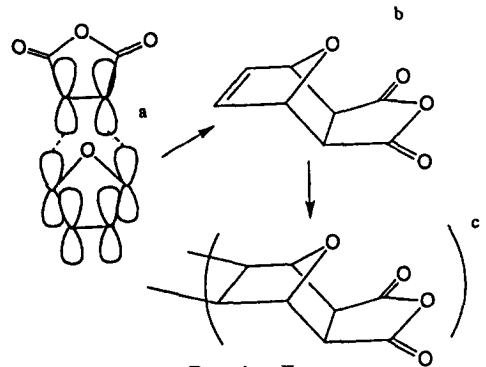
의 자료와 식(2)를 이용하여 구한 전하 이동량(dQ)의 값은 MAn-F의 경우 $2.2518(\gamma/a.u.)^2$, MAn-P의 경우 $2.6382(\gamma/a.u.)^2$ 이었다. 즉 MAn-P의 전하이동량이 MAn-F의 경우보다 더 크다. 이는 MAn-P가 Fig. 3에 제안된 CTC 형태로 상당히 안정하다는 것을 의미한다. 이와 같은 사실은 Butler¹³의 보고에 의한 MAn-F의 CTC 회합상수(association constant, 24°C, Chloroform) 0.07 L/mole, Ragab¹⁰의 보고에 의한 MAn-P의 CTC 회합상수(25°C, Chloroform) 0.63 L/mole 값과 일치하고 있다. 이것은 MAn-P의 경우 착체는 adduct로 잘 생성되고 안정함을 나타낸다. 이러한 결과를 미루어 볼때 MAn-P의 경우 전하이동에 의해 CTC가 안정화되어 adduct로 되어서 중합이 진행되지 않는다고 생각된다.

MAn-F의 경우 Fig. 3의 CTC를 가정함으로써 Butler가 확인한 MAn-F의 교호공중합체(Reaction I, c), Kamo 등이 제안한 Diels-Alder형의 호모폴리머의 구조(Reaction II, c)를 예측할 수 있다.

Reaction I의 경우 Hall¹⁴이 제안한 bond formation initiation이라는 개념을 확장해서 설명할 수 있다. 즉 MAn-F의 CTC(Reaction I, a)의 한 쪽 p 궤도함수가 겹쳐 결합을 형성하면서, 다른쪽에서는 radical 혹은 zwitterion을 형성(Reaction I, b)하여 중합이 되어 생성물(Reaction I, c)을 얻을 수 있다.



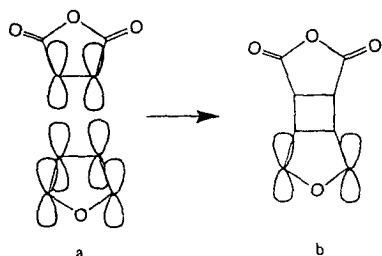
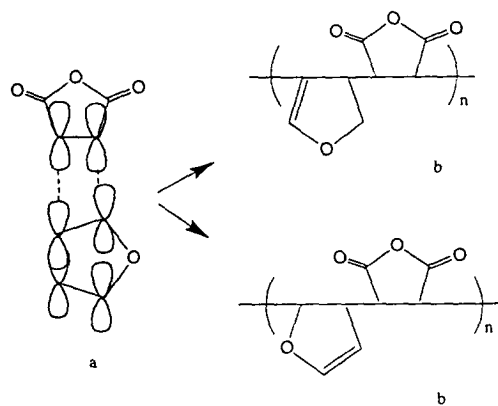
Reaction I



Reaction II

이 생성물의 경우 Bulter등이 확인한 구조와 동일하다는 것을 알 수 있다. Reaction II의 경우 CTC를 분자의 각각 원자궤도함수가 겹쳐 exo형의 Diels-Alder의 부가물(Reaction II, b)을 형성하고 난 후, 이 부가물이 중합이 일어나 생성물(Reaction II, c)을 얻을 수 있다. 이러한 결과들은 Bulter와 Kamo 등이 확인, 제안한 구조와 일치함을 알 수 있으며 가정한 CTC가 타당하다고 할 수 있다. 물론 CTC는 Diels-Alder 형태가 아닌 아래와 같은 다른 형태로 가정할 수 있다. (Reaction III, IV a) 이러한 형태의 경우 dQ 값은 각각 $1.0664(\gamma/a.u.)^2$ (Reaction III), $0.0544(\gamma/a.u.)^2$ (Reaction IV)였다. 이는 CTC의 형성이 어렵다는 것을 의미하고 있다. 그리고 이들로 부터 얻어질 수 있는 생성물(Reaction III, IV b)은 확인된 바 없다.

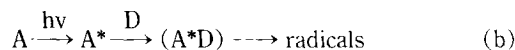
빛에 의해 모노머가 들뜬후 exciplex(D*A or



Reaction III

Reaction IV

DA*)를 경유하는 반응인 아래에 대해 전하이동량을
 구해 보았다.



(a)의 경우 전자주개인 F, P의 HOMO 바로 위의
 분자궤도함수(Next HOMO, NHOMO)와 전자받개
 인 MAn의 LUMO와의 전하이동량, 그리고 (b)의
 경우 MAn의 LUMO 바로 위의 LUMO(NLUMO)와
 F, P의 HOMO와의 전하이동량은 없었다. 이는 ex-
 ciplep 형태의 착체를 형성하기 어렵다는 것을 의미
 하고 있음을 추측하게 한다.

CTC를 형성하지 않는 경우. Diels-Alder 형태의
 CTC가 해리된 모노머 혹은 CTC를 형성하지 않는
 모노머의 반응성을 알아보기 위하여 AIBN에서 유도
 된 라디칼인 2-methylpropio-nitrile radical, $(CH_3)_2$

CCN의 SOMO(single occupied molecule orbital)
 에너지와 MAn, F의 HOMO, LUMO 에너지를 Fig.
 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 알 수 있듯이 2-methylpropionitrile 라
 디칼은 각 모노머에 대하여 친전자성 라디칼로 작용
 함을 알 수 있다. 이 라디칼의 반응성은 모노머와의
 에너지차가 작은 F와 더 용이하게 일어 난다는것을
 예측할 수 있다. 또한 Fig. 4로 부터 MAn과 F가
 반응할 때 MAn의 LUMO와 F의 HOMO가 서로 상
 호작용을 함을 알 수 있다. 즉 MAn는 전자받개, F
 는 전자주개로 작용한다. 개시 라디칼 혹은 성장사슬
 라디칼의 모노머 공격 부위를 예측하기 위하여
 MAn와 F에 대해 아래식 (3)으로 계산된 frontier
 전자밀도를 Fig. 5에 나타내었다.

$$f_r^{(R)} = (C_{HOMO,r})^2 + (C_{LUMO,r})^2 \quad (3)$$

이 결과로 부터 개시제 라디칼은 $f_r^{(R)}$ 값이 가장 큰

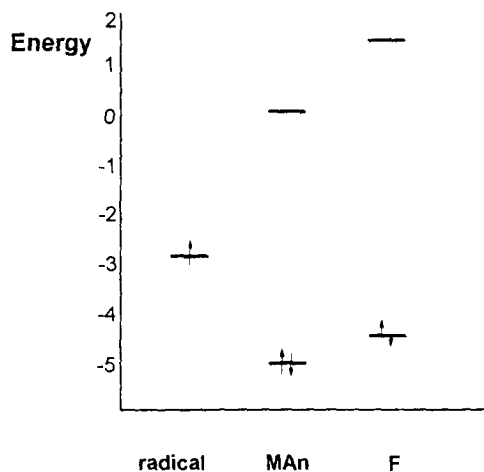


Fig. 4. Energy of MAn, F and Radical of AIBN.

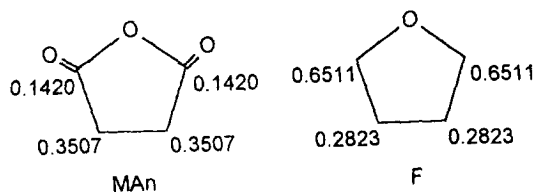


Fig. 5. Frontier electron density $f_r^{(R)}$ of MAn and F.

F의 α 부분으로 공격하여 중합이 개시 된다고 할수 있다. 이 때 생긴 라디칼(Init-F·)은 다시 MAn의 부분(Fig. 5의 MAn에서 값이 가장 큰 부위)으로 공격한다. 이와 같은 단계를 반복함으로써 교호 공중합체를 얻을 수 있다.

본고에서 지금까지 논의한 내용은 용매의 영향등 반응 조건을 고려하지 않은 한계는 있으나, 제안한 Diels-Alder 형태의 CTC 모형이 교호 공중합의 반응성을 설명하는데 적절하다고 사료된다.

결 론

1. 교호 공중합이 일어나는 계인 Maleic anhydride-Furan계와 일어나지 않는 계인 Maleic anhydride-Pyrrole 계에 대한 해석을 하기 위해서 Diels-Alder 형태의 전하이동착체를 가정하여 반경험적인 방법인 CNDO/2을 이용하여 착체의 전하이동량을 구해본 결과 각각 2.2518, 2.6381($\gamma/a.u.$)²의 값을 얻었다. 이들 값은 착체의 해리상수의 경향성과 일치함을 알 수 있었다. 이 사실을 미루어 보아 Maleic anhydride-Pyrrole계의 경우 착체의 안정성에 의해 반응이 진행되지 않는다는 것을 설명할 수 있다. 제안된 전하이동착체 모형으로 Maleic anhydride-Furan계의 경우 얻어질 수 있는 교호 공중합체의 구조에 대해 검토해본 결과 알려진 구조를 잘 예측할 수 있음을 알 수 있었다.

2. Diels-Alder 형태의 전하이동착체가 해리된 모노머 혹은 전하이동착체를 형성하지 않은 모노머의 반응성에 대해서도 알아 보았다.

참 고 문 헌

1. F. R. Mayo and F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1954 (1944).
2. G. E. Ham, *J. Polym. Sci.*, **45**, 169 (1960).
K. Dodgson and J. R. Ebdon, *Eur. Poly. J.*, **13**, 791 (1977).
3. G. Odian, "Principles of Polymerization", 2nd Ed., pp 476-483, Wiley -Interscience publication, U. S. A. (1981).
4. J. M. G.Cowie, "Comprehensive Polymer Science", by G. Allen et. al., Vol 4, Part II, pp 396-398, Pergamon Press, U. S. A. (1989).
5. V. V. Zaitseva, S. Y. Zaitsev and Y. S. Zaitsev, *Macromolecule*, **25**, 2551 (1992).
6. J. R. Ebdon, C. R. Towns and K. Dodgson, *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C 26**(4), 523 (1986).
R. G. Farmer, D. J. T. Hill and J. H. O'Donnell, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A14**(1), 51 (1980).
7. G. B. Butler, C. H. Do and M. C. Zerner, *Macromolecules*, **25**, 1858 (1992).
8. Y. A. Ragab and G. B. Butler, *J. Polym. Sci. Chem.*, **19**, 1175 (1981).
9. B. Kamo, I. Morita, S. Horie and S. Furusawa, *Polym. J.*, **6**, 121 (1974).
10. Y. A. Ragab, *J. Polym. Sci. Chem.*, **29**, 773 (1991).
11. J. A. Pople and D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill, U. S. A. (1970).
12. K. B. Lipkowitz and D. B. Body Ed., "Reviews in Computational Chemistry", Vol 2, p 489, VCH, U. S. A. (1991).
13. G. B. Butler, J. T. Bodgett and M. Sharabash, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A4**(1), 51 (1970).
14. H. K. Hall, *Angrew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **22**, 440 (1974).